

⑫ 公開特許公報(A)

平2-144132

⑤Int. Cl.⁵B 01 D 71/26
A 61 M 1/18
B 01 D 69/04

識別記号

3 0 0

庁内整理番号

7824-4D
7180-4C
7824-4D※

④公開 平成2年(1990)6月1日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 多孔質ポリオレフィンフィルム

⑰特 願 昭63-297783

⑱出 願 昭63(1988)11月25日

⑲発 明 者 岡 村 清 伸 愛知県豊橋市牛川通4丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社内

⑲発 明 者 本 田 博 也 愛知県豊橋市牛川通4丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社内

⑲発 明 者 小 障 子 俊 信 愛知県豊橋市牛川通4丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社内

⑲発 明 者 三 十 尾 久 仁 夫 愛知県豊橋市牛川通4丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社内

⑳出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

㉑代 理 人 弁理士 吉 沢 敏 夫

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質ポリオレフィンフィルム

2. 特許請求の範囲

1) ポリオレフィン95～40重量%と親水性ポリオレフィン5～60重量%とのブレンドポリマーからなる多孔質ポリオレフィンフィルムであって、該フィルムの一方の表面から他方の表面にかけて全体にわたってラメラと該ラメラ間をつなぐ多数のフィブリルとで囲まれてなる空間が連通してなる多孔質構造を有していることを特徴とする多孔質ポリオレフィンフィルム。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は医療用、工業用の濾過、分離等に適用した親水性多孔質フィルムに関する。

(従来技術)

高分子膜による分離は従来より広く行なわれており、高分子膜としても種々の素材が開発されて

いる。

その中でも、結晶性熱可塑性高分子をフィルム状に熔融賦型し、これを比較的低温で延伸して結晶ラメラ間の非晶領域にクレーズを発生せしめ、好ましくはこれを更に熱延伸してフィルム全体に多孔質構造を形成せしめたものは微細孔形成のための添加剤や溶剤を使用しないため不純物や化合物の系への溶出を嫌う用途に適した濾過・分離用多孔質フィルムとして注目されている。

このようなフィルムはUSP 3679538号、特公昭55-32531号公報等の開示されている。

このようなフィルムはポリプロピレンやポリエチレン等ポリオレフィンのみからなり、このような素材は本質的に疎水性であるため、そのままでは水溶液等の水系液体の濾過には非常に大きな圧力を要し実際的ではない。そこで、水系液体の濾過にこのようなフィルムを使用する場合は、アルコールや界面活性剤によりあらかじめ親水化してから用いている。

又、疎水性膜を親水化する方法として、アクリ

ル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル等の親水性有機炭化水素単量体で疎水性膜を被覆し、約 1~10 メガラドの電離放射線を照射することにより化学的に固定する方法が特開昭56-38333 号公報に開示されている。

一方、ブレンド技術の応用として、2種の異なるポリマーをブレンドして熔融紡糸した後、延伸処理して異種ポリマーの界面を開裂させて中空繊維周壁の外壁面から内壁面に連通した連続微細孔孔壁面の少なくとも一部が他と異なった性質を有する異種ポリマーで構成された不均質な微細孔壁面を有する微孔性多孔質中空繊維を形成し、構成ポリマー中に存在する側鎖基の加水分解、スルホン化等の後処理によって、細孔の表面が親水化された親水性多孔質中空繊維を製造する方法が特開昭55-137208 号公報に開示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

多孔質膜は医療用においては血漿分離、輸液濾過、血漿蛋白の分離、無菌水の製造等、工業用においてはICの洗浄水、食品加工用水の製造、そ

の他の工程用水の浄化等に用いられ、更には、近年、家庭用、飲食店用等の用水の浄化等に広く用いられている。これらの用途はいずれも水系プロセスであり、多孔質膜素材から異物が溶出すると安全性や、精製水あるいは水溶液の品質低下につながるから好ましくないものであり、このような溶出の心配のない膜が要望されている。

一方、ポリオレフィンポリマーを熔融賦型し、延伸することにより多孔質化したフィルムは抽出用添加剤や溶剤を使用しないことから膜使用時の溶出の心配がないという優れたものであるが、親水化処理が必要であり、アルコールや界面活性剤による処理は一時的な親水化であって、しかも、親水化処理したままで濾過等に用いるとアルコールや界面活性剤が精製水側に移行してこれを汚染するので濾過前にこれらの親水化剤を充分洗浄除去する必要があり、しかもこのような状態で乾燥すると膜表面が疎水性に戻るので親水化の後には水で置換しておき、常に水に接触させておかねばならないという問題を有している。

又、特開昭56-38333号公報に記載された方法は親水性を発現する基が化学的に固定されているため恒久的な親水化が達成されるが、電離放射線を照射する必要があることから大掛かりな設備を必要とし、工程の安定性も充分とはいえず、膜素材を傷めたりする虞もあり、処理工程の操作・管理が難しいという問題がある。

又、特開昭55-137208 号公報に記載された異種ポリマーのブレンド物を熔融紡糸、延伸して多孔質化した繊維は、ラメラ間の非晶質部分にクレーズを発生させてこれをフィブリル化するというよりもむしろ異種ポリマー間の界面を開裂させるものであり、従って、ラメラ間の非晶質部分にクレーズを発生させてこれをフィブリル化するものに比べて細孔内表面積も小さく、孔径は異種ポリマーのブレンド状態に影響を受け、異種ポリマー間の親和性のなさを利用して開孔させるものであるから微細ブレンドが比較的困難であり、孔径のばらつきも大きくなるという問題を有している。又、親水化のために加水分解やスルホン化等の後処理

が必要であり、工程が煩雑になるという問題を有している。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らはこのような状況に鑑み鋭意検討した結果、ポリオレフィンを用い、熔融賦型、延伸処理法によりラメラ間の非晶質部分にクレーズを発生させてこれをフィブリル化させて多孔質化して得られる多孔質フィルムの優れた特性を生かし、しかも水系液体処理に適した恒久親水性を有し、しかも工業的に有利な方法で製造可能な多孔質フィルムにつき鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち、本発明の要旨はポリオレフィン95~40重量%と親水性ポリオレフィン5~60重量%とのブレンドポリマーからなる多孔質ポリオレフィンフィルムであって、該フィルムの一方の表面から他方の表面にかけて全体にわたってラメラと該ラメラ間をつなぐ多数のフィブリルとで囲まれてなる空間が連通してなる多孔質構造を有していることを特徴とする多孔質ポリオレフィンフィ

ルムにある。

本発明において用いられるポリオレフィンとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ3-メチルブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1などを例示できる。又、本発明においてポリオレフィンとブレンドされる親水性ポリオレフィンはこれをフィルムにして測定したときの水との接触角が 80° 以下であるように改質されたポリオレフィンであることが好ましく、 70° 以下であるように改質されたポリオレフィンであることがより好ましい。このような改質されたポリマーの例としては各種ポリオレフィンの分子鎖に水酸基、カルボキシ基、アミノ基、スルホン酸基、ポリオキシエチレン基等を結合したものを例示でき、これにはエチレンとビニルアルコールの共重合体、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体、エチレンと無水マレイン酸との共重合体、エチレンとポリオキシエチレンとを化学結合させた共重合体、金属イオン架橋ポリオレフィン等を例示できる。

ここで、ポリオレフィンとブレンドするポリマ

量にブレンドするとラメラ結晶の生成を阻害する傾向にあるため良好な多孔質構造が得られ難くなり、親水性が比較的低く、ポリオレフィンの特徴をより多く有しているもの場合は逆に親水性を充分に発揮させるためには比較的多量にブレンドする必要があり、しかも多量にブレンドしてもラメラ結晶の生成を阻害することもない。ポリオレフィンと親水性ポリオレフィンの混合比率はポリオレフィン90～50重量%、親水性ポリオレフィン10～50重量%であることが好ましい。ポリオレフィンの比率が上記下限未満であると充分均一な多孔質構造が得られ難くなる傾向にあるため好ましくなく、上記上限を越えたものでは親水性が不充分となるため好ましくない。

本発明の多孔質フィルムの多孔質構造は結晶性高分子を溶融押出して得られる未延伸フィルムを延伸して、未延伸フィルムのラメラとラメラの間の折り畳まれた分子を引伸してフィブリルに開裂させて得られる構造であるため、ラメラとラメラの間を結ぶフィルム長手方向に配列した多数のフ

ーを親水性ポリオレフィンに限定した理由は、上述のようなポリオレフィンであればポリオレフィンとブレンドしたときに両者の間に良好な親和性が得られ、これによりこれを溶融賦型して得られる未延伸フィルムにおける高配向高結晶性のラメラ構造の形成をさほど阻害せず、更に、ブレンドポリマー界面での剥離も発生し難いためポリオレフィン単独ポリマーを用いた場合と同様の優れた多孔質膜構造が得られ、しかも親水性基を有しているため恒久的親水性が得られ、水や湿分を容易に透過でき、かつ、空孔がフィブリルの周囲の空間であるため1か所が詰まっても容易に迂回できるため実質的に目詰まりが少ないという優れた特徴を有している。このポリオレフィンと親水性ポリオレフィンとの混合比率はポリオレフィン95～40重量%、親水性ポリオレフィン5～60重量%である必要がある。これは、親水性ポリオレフィンとして高度に親水性であるものを用いた場合は比較的少量のブレンドで親水性を発揮でき、しかもこのような親水性ポリオレフィンは逆に多

フィブリルの周囲が空間となって、この構造がフィルム的一方の表面から他方に表面までつながっているものである。

以下に、本発明の多孔質フィルムの製造方法について説明する。

まず、上述のポリオレフィンと親水性ポリオレフィンとをブレンドするが、このブレンドは充分均一にブレンドする必要があり、上記ポリマーを例えばV型ブレンダーのようなブレンダーであらかじめブレンドするか、溶融押出し機で溶融ブレンドし、一旦ベレット化したものをフィルム製造用押出し機にかけるのが好ましい。

次にこのブレンドポリマーを通常のフィルム押出機を用いて未延伸フィルムを成型する。フィルム押出機としてはTダイ型、二重管型ダイスのいずれをも用いることができる。二重管型ダイスを用いると筒状のフィルムが得られ、これは引き続いて行なう延伸処理を筒状のままで行なうことができ、製造過程で特に切開して平面状フィルムにする必要はない。又、フィルム成型に際して内部

エア吹込み量を調節することにより目的に応じた肉厚及び幅のフィルム成型ができる。

本発明の多孔質フィルムを得るための未延伸フィルムを安定に得るのに適した押出し温度は使用するポリマーの種類、メルトインデックス、採用する吐出量、冷却条件、巻取り速度等の条件との兼ね合いで、目的とするフィルムの肉厚、幅を安定に確保しうる範囲で適宜設定すればよく、通常は、ブレンドするポリマーの中、融点の高いほうのポリマーの融点（以下、 m_{PH} という）より20℃以上高く、かつ該融点（ m_{PH} ）より100℃高い温度を越えない温度範囲で成型すればよい。この温度範囲の下限より低い温度で成型すると、得られる未延伸フィルムは高度に配向しているが、後の工程である延伸工程で延伸多孔質化を図る時に最大延伸倍率が低くなり、充分高い空孔率が得難くなるので好ましくない。逆に上記温度範囲の上限を越える温度で紡糸した場合も高い空孔率のものが得難いので好ましくない。

適切な押出し温度で吐出されたポリマーは1～

イド積層構造に発達するものであり、最初の冷延伸において如何に均一にミクロクラッキングを発生せしめることができるかが製品の均質性、工程の安定性を確保するうえで大きな技術的ポイントとなる。この観点から例延伸の区間を50mm以下にするのが好ましい。熱延伸温度が上記上限より高いとフィルムは透明化し、目的とする多孔質構造が得られなくなる。熱延伸温度が上記下限より低い場合は、温度が低ければ低いほど空孔率が低下するので好ましくない。

冷延伸及び熱延伸の倍率は多孔質フィルムの空孔率等、目的とする品質性能に応じて適宜設定すればよいが、冷延伸における延伸倍率は5～100%であることが好ましく、熱延伸の倍率は冷延伸と熱延伸とを合わせた総延伸量が150～700%になるように設定するのが好ましい。総延伸量が700%を越えると、延伸時にフィルムの切断が多発するので好ましくない。こうして得られた多孔質ポリオレフィンフィルムは熱延伸によりほぼ形態の安定性が確保されているが、必要

5000のドラフトで引き取るのが好ましく、10～2000のドラフトであることがより好ましい。引き取られるフィルムがダイスを出て最初に接触するローラーに安定に引き取られるようにダイス直後で急速に冷却することが好ましく、エアナイフあるいはその他の冷却装置を用いることが好ましい。

こうして得られた未延伸フィルムをこのまま延伸しても良いが、配向結晶化を高めるため、 m_{PH} 以下であって、未延伸糸の構造を実質的に傷めない範囲の温度範囲で、定長下あるいは弛緩状態でアニール処理をした後延伸してもよい。

延伸は $m_{PH}-80℃$ 以下、かつ $m_{PH}-220℃$ 以上、好ましくは $m_{PH}-110℃\sim m_{PH}-90℃$ での冷延伸と、その次に $m_{PH}-60℃\sim m_{PH}-5℃$ での熱延伸の組み合わせで行なわれることが好ましい。熱延伸は2段以上の多段延伸であってもよい。即ち、高配向結晶性未延伸フィルムは、まず冷延伸によって結晶界面の剥離が生じ、引き続き熱延伸工程での熱可塑性延伸によってミクロボ

に応じて $m_{PH}-60℃\sim m_{PH}-5℃$ の温度で緊張下あるいは制限緩和状態で熱セットしてもよい。本発明者らの検討によれば、この冷延伸及び熱延伸の温度、倍率などにより空孔率、濾過における阻止率等目的とする多孔質フィルムの品質性能を適宜実現させることができる。

(実施例)

以下に実施例を用いて本発明を更に説明するが、実施例において、ブレンドポリマーの結晶化度は広角X線回折装置を用いて全方位の回折強度を積算し、下記の式で求めた。

結晶化度 $\alpha_c = (\text{全回折強度の積分値} - \text{非晶部分の回折強度の積分値}) / \text{全回折強度の積分値}$

又、結晶配列度は広角X線回折装置を用いて(110)面の回折強度のフィルムMD方向への分布の半値を求め、下記の式により求めた。

結晶配列度 $= (H_{(110)} / (180 - H_{(110)})) \times 100 (\%)$

但し、 $H_{(110)}$: (110)面の半値値

又、接触角は親水性ポリオレフィン単独の非多

孔質フィルムを作成し、協和コンタクトアングルメーター（協和科学機製）を用いて公知の方法で測定した。

実施例 1

密度 0.964 g/cm^3 、メルトインデックス 0.35 の高密度ポリエチレン（三井石油化学機製ハイゼックス 5202B）とポリエチレンとアクリル酸の共重合体の亜鉛イオンによる架橋体（三井ポリケミカル機製、ハイミラン-1702、フィルムにして測定した接触角が 69° ）を V 型ブレンダーで 1 : 1 の比率でブレンドし、乾燥した後、吐出口径が 60 mm 、円環スリット幅が 1 mm の二重管構造のダイスを使用し、温度 180°C で溶融押出した。成型された管状フィルムの直径がダイスの直径と等しくなるように内部へ空気を吹込み、ダイス上 10 cm の位置で管状フィルムの外壁全面に温度 25°C の冷却風を吹き付けて冷却し、ダイス上 100 cm の位置でニップロールにより 27 m/分 で引き取った。このときのドラフトは 213 であった。この未延伸フィルムを管状のまま

乾燥したもののかわりに密度 0.964 g/cm^3 、メルトインデックス 0.3 の高密度ポリエチレン（三井石油化学機製ハイゼックス 5200S）とエチレン-ビニルアルコール共重合体（日本合成化学機製、ソアノール A、フィルムにして測定した接触角が 56° ）を押出し機で 7 : 3 の比率でブレンドし、乾燥したものを除いた以外は実施例 1 と同様にした。熱処理後の未延伸フィルムの結晶化度は 70% 、結晶配列度は 80% であった。

延伸、熱セット後に得られた多孔質フィルムは肉厚 $21 \mu\text{m}$ 、空孔率 64% 、透水圧 1.3 kg/cm^2 であった。

比較例 1

密度 0.964 g/cm^3 の高密度ポリエチレンとポリエチレンとアクリル酸の共重合体の亜鉛イオンによる架橋体のブレンド物のかわりに同様の高密度ポリエチレンを単独で用いた以外は実施例 1 と同様にして多孔質フィルムを得た。得られた多孔質フィルムは肉厚 $23 \mu\text{m}$ 、空孔率 70% 、透水圧 5.3 kg/cm^2 であった。

113°C に加熱されたローラ上を定長下に通過せしめてアニール処理を行なった。

この未延伸フィルムの結晶化度は 65% 、結晶配列度は 77% であった。さらに、このアニール処理フィルムを 25°C に保持されたニップローラ間で 35% の冷延伸を行なった。このときのローラ間隔は 35 mm であった。この冷延伸に引き続いて 110°C に加熱した加熱函中で総延伸量が 400% になる迄熱延伸を行ない、更に、 115°C に加熱した加熱函中で 20 秒間定長熱セットを行なって、連続的に多孔質フィルムの製造を行なった。

得られた多孔質フィルムは肉厚 $23 \mu\text{m}$ 、空孔率 67% 、透水圧（水がフィルムの一方の表面から他方の面に透過する時の水圧） 0.9 kg/cm^2 であった。

実施例 2

密度 0.964 g/cm^3 、メルトインデックス 0.35 の高密度ポリエチレンとポリエチレンとアクリル酸の共重合体の亜鉛イオンによる架橋体を V 型ブレンダーで 1 : 1 の比率でブレンドし、

（発明の効果）

本発明の方法によれば、多孔質フィルムの製造に当たって抽出用の添加剤や溶剤を使用しないので安全衛生面での信頼性が高く、しかも、その多孔質構造が該フィルム的一方の表面から他方の表面にかけて全体にわたってラメラと該ラメラ間をつなぐ多数のフィブリルとで囲まれてなる空間が連通してなるものであるため強度特性に優れ、しかも一部分が詰まってもそこを迂回して一方の表面から他方の面に抜けるパスが無数に取り得る構造であるため目詰まりが少ないという特徴を有し、しかも溶融紡糸、延伸のみで他に特別な親水化処理を行わずとも恒久的親水性が付与されているため医療用、食品工業をはじめとして種々の用途に有利に使用できる優れた多孔質フィルムである。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉沢 敏夫



第1頁の続き

	識別記号	庁内整理番号
⑤Int. Cl. ⁵		
B 01 D 71/40		7824-4D
C 08 J 9/00	C E S A	8927-4F
// C 08 L 23:00		